Ueber

den Talg der Myrica cerifera.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Einer hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Georg Schneider

aus

Rauschermühle (Rheinpreussen).

STUTTGART.
Kgl. Hofbuchdruckerei Carl Liebich.

1889

Ueber

den Talg der Myrica cerifera.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Einer hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Georg Schneider

aus

Rauschermühle (Rheinpreussen).

STUTTGART.
Kgl. Hofbuchdruckerei Carl Liebich.

Kgl. Hofbuchdruckerei *Carl Liebich*.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Hilger in Erlangen begonnen und unter dessen Leitung daselbst vollendet.

Möge es mir an dieser Stelle verstattet sein, Herrn Prof. Dr. Hilger für die vielfache Unterstützung, welche er mir während der Ausführung der Arbeit zu teil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0169

Ueber den Talg der Myrica cerifera.

Der Myricatalg, früher meist als Myricawachs bezeichnet, ist noch sehr wenig untersucht worden. Eine etwas eingehendere Arbeit über denselben ist nur von G. E. Moore[1] geliefert worden. G. E Moore gibt an, dass der Talg zu $^1/_5$ aus Palmitin, zu $^4/_5$ aus freier Palmitinsäure und ein wenig Laurinsäure bestehe. Er hat das spez. Gewicht zu 1,004—1,006, den Schmelzpunkt zu 47^0—49^0 gefunden. Ferner gibt er die Löslichkeitsverhältnisse näher an und berichtet über das allgemeine Verhalten des Talges. Zur Trennung der Säuren wandte er die fraktionierte Füllung mit essigsaurem Blei an.

Hirschsohn[2] berichtet nur über das Verhalten des Talges selbst gegen Reagentien. Er hebt hervor, dass Myricatalg in Chloroform und Aether vollständig löslich

[1] Chemisches Centralblatt 1862.
[2] Wiggers-Husemann Jahresbericht 1880, S. 141.

ist. In den Jahresberichten über Fortschritte der Chemie etc.[1] ist erwähnt, dass W. H. Deering den Myricatalg auf freie Fettsäuren nach der Methode von Hausamann untersucht habe. Er habe die zur Absättigung der freien Säure nötigen Procente KOH und das zur totalen Verseifung verbrauchte KOH angegeben. Die Zahlen standen nicht zur Verfügung.

Von H. A. Allen[2] ist dann noch das spez. Gewicht und der Schmelz- und Erstarrungspunkt angegeben worden.

Es versprach also eine genauere Untersuchung über die Zusammensetzung desselben bessere Aufschlüsse über die einzelnen Stoffe zu geben, da die Methoden der Fettuntersuchung überhaupt in neuerer Zeit bedeutend vervollkommnet wurden. So lässt schon die Methode der fraktionierten Fällung mit Baryum- resp. Magnesiumacetat eine bei weitem genauere Trennung der einzelnen Säuren zu, als sie früher erreicht werden konnte. Auch in der vorliegenden Arbeit ist das Princip der fraktionierten Fällung, wie es von Stürcke[3] bei der Untersuchung von Carnaubawachs und von Nafzger[4] bei der Untersuchung über die Säuren des Bienenwachses beschrieben

---

[1] Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie etc. 1884, S. 1825.

[2] Wiggers-Husemann Jahresbericht 1886, S. 187.

[3] Liebigs Annalen Nr. 223, S. 283.

[4] „ „ „ 224, „ 225.

ist, angewandt worden. Ebenso wurde die Methode zur Trennung der Säuren durch Destillation im stark luftverdünnten Raum, wie dieselbe von F. Krafft[1] angegeben ist, verwendet. Zur näheren Bestimmung der vorkommenden Alkohole wurde die Hell'sche Methode[2] gebraucht.

Der Myricatalg wird aus den Beeren von Myrica cerifera, einem Strauch in den Vereinigten Staaten, durch Auskochen gewonnen. Das Untersuchungsmaterial wurde von Gehe u. Cie. in Dresden bezogen. Dieses war bei gewöhnlicher Temperatur von fester Consistenz, grünlichweisser Farbe und von schwach balsamischem Geruch.

Das spez. Gewicht bei 15°, war 1,005, (von H. A. Allen ist es bei 98—99° zu 0,875 bestimmt worden) der Schmelzpunkt 51—52°. Der Schmelzpunkt wurde nach längerem Trocknen, sowohl von filtriertem als auch rohem Talg bestimmt und lag zwischen den angegebenen Temperaturen.

(In der Arbeit von G. E. Moore ist der Schmelzpunkt 47—49° angegeben, von H. A. Allen zu 40,5°.)

Das zu sämtlichen Versuchen benutzte Material wurde filtriert.

Es wurden zunächst die Löslichkeitsverhältnisse des Talges geprüft.

---

[1] Berl. chem. Ber. 12, S. 1665.
[2] Liebigs Annalen Nr. 223, S. 263.

25 Gramm des Talges wurden mit 600 Gramm Alkohol am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Er war darin ziemlich klar löslich. Beim Erkalten schied sich zunächst ziemlich reichlich eine Substanz von Schmelzpunkt 51—52° aus, die gelöst neutrale Reaktion zeigte, also jedenfalls ein Ester. Es wurde nun successive die Masse jeweils auf die Hälfte eingedampft, das Ausgeschiedene abfiltriert und der Schmelzpunkt bestimmt. Es wurden hiebei folgende Schmelzpunkte gefunden:

Eingedampft	Schmelzp. der Ausscheidung
auf 300 Gramm	55—56°
„ 150 „	54—55°
„ 75 „	46—47°
„ 37 „	44—45°
„ 18 „	42—43°
Letzter Rückstand	42 - 43°

Das letzte Filtrat reagierte stärker sauer, als die ursprüngliche Lösung, da ja natürlich hier die etwa vorhandenen, freien Fettsäuren gelöst waren. Als fernere Lösungsmittel wurden Ligroin, Terpentinöl, Aether angewandt, welche sämtlich lösend wirkten.

Zur näheren Entscheidung der Frage, ob das sog. Myricawachs nun ein Wachs im eigentlichen Sinne oder ein Fett sei, wurden zunächst Versuche auf die Gegenwart von Glycerin und Wachsalkoholen vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden 50 Gramm des Talges mit

alkoholischem Kali verseift, der Alkohol verjagt, die Seife im Wasser aufgenommen und das überschüssige Alkali durch Einleiten von CO_2 neutralisiert.

Die eine Hälfte der Lösung wurde dann zum Nachweis von etwa vorhandenem Glycerin benutzt. Zunächst wurden durch Erwärmen mit H_2SO_4 die freien Säuren abgeschieden, nach dem Erkalten abfiltriert, die H_2SO_4 mit $BaCO_3$ entfernt, von dem Niederschlage abfiltriert, das Filtrat eingedampft, mit einem Gemisch von 1 Vol. Aether und 2 Vol. Alkohol aufgenommen, filtriert und verdunstet. Der Rückstand war eine ölige süssschmekende Flüssigkeit, gab mit $KHSO_4$ Akroleingeruch und die Glycerinreaktion mit Kupfersulfat und Kalilauge. Es war also Glycerin vorhanden und zwar fand es sich in ziemlich reichlicher Menge. Die andere Hälfte der erhaltenen Seifen wurde zum Nachweis etwa vorhandener Wachsalkohole mit Aether im Soxleth'schen Apparat extrahiert. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine ganz geringe Menge einer Substanz, deren Schmelzpunkt nicht näher bestimmt werden konnte.

Zum Nachweis etwa vorhandener Oelsäure wurden 50 Gramm des Talges wie oben verseift, der Alkohol verjagt, die Seife in Wasser aufgenommen und mit Bleiacetat gefällt. Die niedergeschlagenen Bleisalze wurden ausgewaschen und getrocknet, dann im Soxleth'schen Apparat mit Aether extrahiert. Es war nichts darin löslich, also kein Repräsentant der Oelsäuregruppe vor-

handen. Zur weiteren Orientierung über die Zusammensetzung des Talges wurde derselbe mit Wasserdämpfen längere Zeit destilliert. Das Destillat zeigte keine Säure-Reaktion noch weitere Bestandtteile. Dieselbe Destillationsarbeit unter Zusatz von H_2SO_4 vorgenommen, ergab ebenfalls im Destillat nur wenige Oeltropfen, die beim Abkühlen erstarrten. Die erstarrten Oeltropfen des Destillates zeigten den Schmelzpunkt 51—52°, waren also nur mitgerissener Talg. Es hatte sich, wie oben bemerkt, bei der Kristallisation des Talges aus Alkohol eine saure Reaktion des letzten Filtrates gezeigt. Es war also mit Sicherheit das Vorhandensein freier Säure anzunehmen. Um über die Menge derselben informiert zu werden, wurden eine Reihe von abgewogenen Talgmengen in alkohol. Lösung mit $^1/_{10}$ norm. alkoholigem Kali unter Benutzung von Lakmus als Indikator titriert. Sie ergaben:

3,1587	Gr.	Talg	verbrauchten	6,7	cbcm.	$^1/_{10}$	norm. Kali
2,2654	„	„	„	4,8	„	$^1/_{10}$	„ „
3,7126	„	„	„	7,7	„	$^1/_{10}$	„ „
4,0538	„	„	„	8,5	„	$^1/_{10}$	„ „

Im Mittel wurden also auf 1 Gramm Talg 2,1 cbcm. $^1/_{10}$ norm. Kalilauge verbraucht. Berechnet man diese Menge auf die, wie sich bei den folgenden Untersuchungen ergab, frei vorhandene Laurinsäure, so entspricht dies einem Gehalt von 4,2 % an freier Laurinsäure.

Die nächste Arbeit war die Feststellung der Glycerin-

menge. Eine abgewogene Menge des Talges wurde mit der Hälfte seines Gewichts Kali (in wenig H_2O gelöst) und der anderthalbfachen Menge Alkohol bis zur vollständigen Verseifung auf dem Wasserbad erwärmt, der Alkohol verjagt, die Seife in Wasser gelöst, verdünnte H_2SO_4 zugesetzt und gelinde gekocht, bis sich die Fettsäuren geklärt hatten. Die heisse Flüssigkeit wurde abfiltriert, die Fettsäuren nochmals ausgekocht, nachgewaschen und die Waschwässer vereinigt. In der glycerinhaltigen Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure durch $BaCO_3$ neutralisiert, zur Syrupkonsistenz eingedampft und bei 100° getrocknet, bis die Gewichtsdifferenz nach mehrstündigem Trocknen nur noch ca. 3 mlgr. betrug. Nach der letzten Wägung wurde eingeäschert und das Gewicht der Schale mit Asche abgezogen.

20,8328 Talg ergaben 1,9792 Gr. Glycerin = 9,5 %.
18,4912 „ „ 1,7369 „ „ = 9,3 %.

Im Mittel ergab sich also 9,4% Glycerin. Eine Trennung der vorhandenen freien Säure von den vorhandenen Estern wurde nach verschiedenen Methoden versucht:

1. 5 Gr. Talg mit verdünntem wässrigen Kali auf dem Wasserbade erhitzt, war bis auf einen sehr geringen Rückstand, der den Schmelzpunkt 58° zeigte, verseifbar. Es war dies jedenfalls das auch bei den späteren Untersuchungen gefundene Isocholesterin, gemengt mit den vorhandenen Wachsalkoholen.

2. 5 Gramm Talg mit 10 Gramm K_2CO_3 und 40 Gramm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten abfiltriert, zeigten im Filtrat eine sehr geringe Ausscheidung, die bei 43—44° schmolz.

3. 10 Gramm Talg wurden in Alkohol gelöst und wie oben bei der Bestimmung der vorhandenen freien Fettsäure mit $^1/_{10}$ norm. alkohol. Kali titriert. Nach dem vollständigen Verjagen des Alkohols wurde die Masse sorgfältig getrocknet und im Extractionsapparat mit Petroläther 2 Stunden extrahiert. Die Masse war bis auf einen geringen Rückstand löslich. Dieser bestand aus dem Kalisalz der im Talg frei vorhandenen Säure, gemengt mit Lakmus. Er wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung eingedampft mit absolutem Alkohol ausgezogen, nochmals zur Trockne verdampft und wieder in Wasser aufgenommen. Mit Schwefelsäure zersetzt zeigten die freien Säuren den Schmelzpunkt 43,5°. Ausserdem zeigten sie den für Laurinsäureäthylester nach der Aetherificierung mit Alkohol und Schwefelsäure charakteristischen Obstgeruch. Es war also hiernach mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass nur Laurinsäure frei vorhanden sei. Diese Annahme wurde auch noch unterstützt durch die bei der obenbeschriebenen fractionierten Kristallisation des reinen Wachses gefundenen Schmelzpunkte der letzten Rückstände, die ebenfalls die Laurinsäurereaction ergaben.

4. Bei der geringen Menge des vom Petroläther

ungelösten Rückstandes war die Annahme nicht unberechtigt, dass durch den Petroläther ein Teil der verseiften Säuren mitgelöst sei. Um auch diese noch zu gewinnen und so noch mit grösserer Sicherheit das Vorhandensein der Laurinsäure als freie Säure nachzuweisen, wurde der in Petroläther lösliche Teil nach dem vollständigen Verjagen desselben mit Wasser ausgekocht, abfiltriert und das Filtrat nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure zersetzt. Es wurde hier wieder eine Säure vom Schmelzpunkt 43,5 erhalten, die nach dem mehrmaligen Umkristallisieren aus Alkohol wieder constant denselben Schmelzpunkt hatte. Die Kristalle zeigten unter dem Microscop die für Laurinsäure charakteristische Nadelform. Es war also hiernach das Vorhandensein von Laurinsäure und nur solcher als freier Säure nachgewiesen.

Die bei den Glycerinbestimmungen gewonnenen freien Fettsäuren zeigten den Schmelzpunkt 48—49°. Es waren also noch höhere Fettsäuren als Laurinsäure vorhanden. In der vorerwähnten Arbeit von G. E. Moore ist angegeben, dass das Wachs zu $^1/_5$ aus Palmitin, zu $^4/_5$ aus freier Palmitinsäure mit ein wenig Laurinsäure bestehen sollte. Diese Angaben ergeben sich schon aus den vorliegenden Untersuchungen als vollständig unrichtig. Denn durch das Titrieren mit Kali und den nachherigen Nachweis, dass nur Laurinsäure frei vorhanden, kann die Menge der freien Säure (Laurinsäure)

nur 4,2% betragen. In 100 Gramm Palmitin $C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3$ sind 11,4 Gramm Glycerin. Gefunden wurden 9,4 % Glycerin. Auf Laurin berechnet könnten 13,8% Glycerin vorhanden sein. Die Menge des Glycerins lässt also mit Sicherheit erkennen, dass fast sämtliche vorhandenen Säuren als Glyceride vorhanden sein müssen. Wenn nun schon in dieser Beziehung die Arbeit von G. E. Moore sich als sehr ungenau erwies, so lässt sich dies noch mehr erkennen, wenn man beachtet, dass er die gefundene Glycerinmenge als verhältnismässig sehr gering bezeichnet und Wachsalkohol überhaupt nicht erwähnt.

Aus der obigen Vorprobe (Ausziehen der Seifen mit Aether) war schon das Vorhandensein von unverseifbaren Substanzen, jedenfalls Wachsalkoholen, nachgewiesen. Diese waren aber in sehr geringer Menge vorhanden. Um nun diese Substanzen näher prüfen zu können und zugleich eine grössere Menge der Säuren zur Untersuchung zu haben, wurde 1 Kilo Talg mit alkoholigem Kali verseift. Der Alkohol wurde abdestilliert, mit Wasser aufgenommen, Kohlensäure eingeleitet und zur Trockne verdampft. Die vollständig trockne Seife wurde 8 Tage lang im continuierlichen Extractionsapparat mit absolutem Aether extrahiert. Nach dem Abdunsten des Aethers wurden ca. 0,2 Gramm Extract erhalten. Dieser wurde zur weiteren Untersuchung aufbewahrt und zunächst zur Bestimmung der

Säuren geschritten. Die Säuren aus dem Extractionsrückstand mit Salzsäure freigemacht, wurden mehrmals mit Wasser umgeschmolzen und getrocknet.

1. Untersuchung der Säuren.

G. E. Moore gibt an, dass er durch direktes Umkristallisieren schon eine Trennung der Säuren erzielt habe. Es wurde nach seinen Angaben durch Auskochen der rohen Säuren mit Alkohol, Umkristallisieren des in mehr Alkohol gelösten Rückstandes, Verseifen der Lösung und wiederholtes Umkristallisieren der freien Säuren eine Trennung versucht; jedoch konnte auf diese Weise nur eine Säure vom constanten Schmelzpunkt 62^0 erhalten werden. Es war dies jedenfalls Palmitinsäure. Eine weitere Trennung der übrigen Säuren war nicht zu erzielen. Es war aber keineswegs das Vorhandensein einer oder mehrerer Säuren, die zwischen der Palmitin- und Laurinsäure lagen, ausgeschlossen. Es wurde zunächst nach Krafft die Destillation im luftverdünnten Raum versucht, da dies Verfahren in vorliegendem Fall zur Darstellung grösserer Menge reiner Laurinsäure eventuell auch weiterer Trennung der Säuren bei weitem nicht so umständlich erschien, wie die meist angewendete fraktionierte Fällung mit Baryumacetat resp. Magnesiumacetat. Eine grössere Menge der rohen Säuren, ca. 500 Gramm, wurde im stark luftverdünnten Raum der

Destillation unterworfen. Die Schmelzpunkte der verschiedenen Fraktionen 140°—150°, 150°—160° und 160°—170° lagen so nahe bei einander, alle 45—46°, dass das gesamte Destillat vereinigt und so der Untersuchung unterworfen wurde.

Es wurde damit begonnen, eine Zerlegung der Substanzen durch Umkristallisieren zu erreichen. Aus der zuerst dargestellten sehr conc. heissen Lösung schied sich beim Erkalten der grösste Teil wieder ab und wurde im Filtrat eine Säure vom Schmelzpunkt 43,5° erhalten, die sich beim weiteren Umkristallisieren in schönen warzenförmig gruppierten Nadeln erhalten liess und den konstanten Schmelzpunkt 43,5° zeigte. Nach dem Schmelzen erstarrte sie in glänzendweissen Blättchen.

Bei den weiteren Versuchen auch den übrigen Teil des Destillats durch Umkristallisieren zu trennen, wurde aber keine genaue Trennung erzielt. Dieser Teil wurde daher fraktioniert mit essigsaurem Baryt gefällt. Von jeder Fraktion wurden die Schmelzpunkte der wieder frei gemachten Säuren bestimmt und folgende Resultate erhalten:

Fraction I.

1.	Fällung	Schmelzpunkt	53,5
2.	„	„	52—53
3.	„	„	52—53
4.	„	„	51
5.	„	„	46—47

6. Fällung Schmelzpunkt 45—46
7. „ „ 44
8. „ „ 43—44.

Die drei ersten Fällungen wurden vereinigt und durch öfteres Umkristallisieren hieraus eine Säure vom konstanten Schmelzpunkt 54° erhalten.

Die drei mittleren Fällungen wurden ebenfalls vereinigt und auch hier eine Trennung durch Umkristallisieren versucht. Die erreichte Trennung erschien nicht genügend, so dass die Säuren nochmals fraktioniert gefällt wurden. Es wurden hierbei vier Fällungen gemacht, von denen 1 und 4 etwa nur den vierten Teil der beiden mittleren betrugen. Die Schmelzpunkte der hieraus freigemachten Säuren betrugen:

Fraction II.

1. Fällung Schmelzpunkt 54 °
2. „ „ 46—47 °
3. „ „ 45—46 °
4. „ „ 43,5 °.

Die freie Säure der ersten Fällung von Fraktion II wurde dann, da nach wiederholtem Umkristallisieren der Schmelzpunkt konstant auf 54° blieb, mit der, wie oben beschrieben, erhaltenen Säure von Fraktion I vereinigt. Die freie Säure der 4. Fällung ebenfalls wiederholt umkristallisiert, wurde dann mit der Säure vom gleichen Schmelzpunkt der oben erhaltenen Kristallisation vereinigt. Das gleiche geschah mit den beiden letzten

Fällungen von Fraktion I. Es waren auf diese Weise reichliche Mengen von zwei Säuren erhalten worden, die konstant bei 54° und 43,5° schmolzen. Eine nochmalige fraktionierte Fällung der beiden mittleren Fällungen von Fraktion II erschien aus dem Grunde überflüssig, weil noch eine ganz durchgeführte fraktionierte Fällung der gesamten freien Säuren beabsichtigt war. Der Schmelzpunkt des Retortenrückstandes lag bei 84,5°. In ihm mussten also etwa vorhandene, höherschmelzende Fettsäuren sein. Bei diesen zeigten sich aber bei der zunächst versuchten Umkristallisation ganz sonderbare Verhältnisse. In heissem Alkohol gelöst, schied sich beim Erkalten eine reichliche Menge einer Substanz ab, die bei 68° schmolz.

Aus der eingedampften Mutterlauge wurde dann eine Substanz vom Schmelzpunkt 72° erhalten. Aus deren Mutterlauge eine Substanz vom Schmelzpunkt 84°, dann eine solche von 65°, weiterhin eine Substanz von 135° und der letzte Rückstand schmolz bei 54°. Es waren also der Reihe nach folgende Ausscheidungen erhalten worden:

1. Ausscheidung	Schmelzpunkt	68 °
2. „	„	72 °
3. „	„	84 °
4. „	„	65 °
5. „	„	135 °
Rückstand	„	54 °

In der ersten Ausscheidung war fast sämtliche Substanz enthalten, da die erste Lösung verhältnismässig sehr konzentriert war, während die folgenden Kristallisationen jeweils nur wenige Gramm resp. Decigramm betrugen. Es wurde desshalb nochmals eine Kristallisation der ersten Ausscheidung vorgenommen und wieder eine sehr konzentrierte heisse Lösung erkalten lassen. Die Ausscheidung schmolz jetzt bei 64°, während die eingedampfte Mutterlauge einen Körper vom Schmelzpunkt 72° abschied. Ein nochmaliges analoges Umkristallisieren der Ausscheidung von 64° ergab ziemlich dasselbe Resultat, nur dass die erste reichliche Ausscheidung jetzt bei 63° schmolz. Bei diesem ganz eigentümlichen Verhalten der Substanz erschien es jetzt angebracht, eine Trennung der verschiedenen Stoffe mittels fraktionierter Fällung zu versuchen. Es wurde zunächst die Substanz vom Schmelzpunkt 68° in Angriff genommen. Eine Reihe von Fällungen mit essigsaurem Ba ergaben alle nach dem Zersetzen der Salze konstant denselben Schmelzpunkt von 62°, während schliesslich im Rückstand noch eine geringe Menge der Substanz von Schmelzpunkt 72° blieb. Die Substanz von 62° Schmelzpunkt wurde viermal aus Alkohol umkristallisiert, zeigte konstant denselben Schmelzpunkt und wurde in feinen, weissen Nädelchen erhalten, die nach dem Schmelzen schuppig kristallinisch erstarrten. Die Substanz von 72° Schmelzpunkt wurde mit den übrigen Ausscheidungen

vom gleichen Schmelzpunkt vereinigt und wiederholt aus Alkohol ausgeschieden. Auch bei diesem blieb der Schmelzpunkt konstant auf 72°. Er war jedoch nicht in einer ausgebildeten Kristallform zu erhalten und erstarrte auch nach dem Schmelzen nicht kristallinisch. Aus der dritten Ausscheidung vom Schmelzpunkt 84° wurde wieder mit essigsaurem Ba die Substanz vom Schmelzpunkt 62° gefällt, während aus dem Rückstand durch Umkristallisieren zwei Substanzen erhalten werden konnten, die bei 69 resp. 130° schmolzen. Die beiden Substanzen waren in sehr geringer Menge vorhanden. Die vierte Ausscheidung von 65° Schmelzpunkt gab mit essigsaurem Ba wieder dieselbe Fällung und liess sich durch Umkristallisieren zerlegen in Substanzen vom Schmelzpunkt 67° und 140°. Die fünfte Ausscheidung liess sich zerlegen in Substanzen vom Schmelzpunkt 142°, 65° und 62°. Der Rückstand war bis auf Spuren mit Baryumacetat fällbar. Die Fällung zeigte den Schmelzpunkt 52°. Sie wurde nicht näher untersucht, da die in ihr vorhandenen Säuren bei der spätern fraktionierten Fällung mit Baryumacetat doch gefunden werden mussten, und die Menge nicht reichlich genug war, um eine Trennung lohnend erscheinen zu lassen. Die Substanzen vom Schmelzpunkt 130°, 140° und 142° von der dritten, vierten und fünften Ausscheidung wurden nun vereinigt und umkristallisiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren zeigten sie noch keinen konstanten Schmelzpunkt.

Es wurde daher zunächst durch allmählichen Zusatz von Wasser zu der alkoholigen Lösung eine fraktionierte Fällung versucht. Es wurde so allerdings eine etwas bessere Trennung als durch Umkristallisierung erreicht, aber die hierbei erzielten Resultate waren noch keineswegs befriedigend. Der verhältnismässig sehr hohe Schmelzpunkt der verschiedenen Ausscheidungen, der annähernd mit dem Cholesterin stimmte und da bekanntlich dieses in vielen Samen vorkommt, legte die Vermutung nahe, dass dasselbe hier vorhanden. Diese Vermutung liess, da Cholesterin aus Eisessig sehr gut kristallisiert, einen Versuch mit Eisessig als Kristallisationsflüssigkeit hier für angebracht erscheinen. Und wirklich wurde mit diesem Lösungsmittel eine sehr gute Trennung erzielt, da sich zuerst eine Substanz vom Schmelzpunkt 66°, dann zuletzt eine solche vom Schmelzpunkt 142° ausschied. Durch häufiges systematisches Umkrystallisieren sowohl der ersten als der letzten als auch der mittleren Ausscheidungen wurden zuletzt zwei Substanzen erhalten, die bei 65° resp. 142° schmolzen. Die Substanz von 142° Schmelzpunkt zeigt unter dem Mikroskop büschelförmig gruppierte Nädelchen, während bei der von 65° Schmelzpunkt die Kristalle nicht so deutlich ausgebildet waren. Diese beiden Substanzen waren in Alkohol annähernd gleich löslich, ebenso in verdünntem Alkohol, während ihre Löslichkeit in Eisessig eine durchaus verschiedene war. Aus der ganz verschiedenen

Menge der vorhandenen Substanzen und ihren eigentümlichen Löslichkeitsverhältnissen in Alkohol erklären sich auch leicht die sonderbaren Verhältnisse der Schmelzpunkte der aufeinanderfolgenden Ausscheidungen. Durch dieses Behandeln der obigen fünf Ausscheidungen war also eine Trennung derselben in vier Substanzen mit konstantem Schmelzpunkt erreicht worden, von denen 3, durch Baryumacetat nicht fällbar, nur in geringer Menge vorhanden waren. Aus den oben geschilderten Versuchen lassen sich die Mengen der enthaltenen Produkte, beziehungsweise Säuren, folgendermassen feststellen:

Schmelzpunkt 62° fast der ganze Destillationsrückstand, durch Baryumacetat fällbar.

Schmelzpunkt 65° ca. 0,5 Gramm aus Eisessig kleine undeutliche Kriställchen, durch Baryumacetat nicht fällbar.

Schmelzpunkt 72° ca. 2 Gramm, nicht kristallisierend, nicht fällbar durch Baryumacetat.

Schmelzpunkt 142° ca. 0,2 Gramm büschelförmig gruppierte Nädelchen, durch Baryumacetat nicht fällbar.

Zu diesen waren im Destillat erhalten worden:

Schmelzpunkt 43,5° ca. 25 Gramm, in glänzenden, warzenförmig gruppierten Nadeln kristallisierend, durch Baryumacetat fällbar.

Schmelzpunkt 54° ca. 15 Gramm schön glänzend kristallinisch, durch Baryumacetat fällbar.

Es waren durch diese Trennung reichliche Mengen von drei Säuren von Schmelzpunkt 43,5°, 54° und 62° erhalten worden. Es lag nun aber noch die Frage offen, ob nicht noch einige niedriger schmelzende Säuren vorhanden waren. Auch war ja, wie oben erwähnt, die weitere Trennung der mittleren Fraktionen des Destillats ausser Acht gelassen worden, da sie in Anbetracht der folgenden systematischen Fällung unnötig war.

Es wurden nun 100 Gramm der freien durch mehrmaliges Umschmelzen gereinigten Säuren einer fraktionierten Fällung mit essigsaurem Baryt unterworfen, wobei folgende Fällungen erzielt wurden:

1.	Fällung	Schmelzpunkt	62 °
2.	„	„	62 °
3.	„	„	62 °
4.	„	„	62 °
5.	„	„	61—62 °
6.	„	„	61 °
7.	„	„	61 °
8.	„	„	60—61 °
9.	„	„	60—61 °
10.	„	„	60—61 °
11.	„	„	60 °
12.	„	„	60 °

13.	Fällung	Schmelzpunkt	55—56 °
14.	„	„	54—55 °
15.	„	„	52 °
16.	„	„	51—52 °
17.	„	„	47 °
18.	„	„	46—47 °
19.	„	„	44 °
20.	„	„	43—44 °
21.	„	„	43,5 °.

Die Schmelzpunkte sind natürlich von den freien Säuren bestimmt. Im Rückstand der Fällungen befanden sich nur noch die oben erwähnten Substanzen von Schmelzpunkt 65°, 72° und 142°, aber in sehr geringer Menge. Niedrige Fettsäuren waren nicht vorhanden. Dies ging auch schon aus der im Anfang der Arbeit vorgenommenen Destillation unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Sicherheit hervor.

Jetzt wurden die freien Säuren von Fällung 1—12 incl. vereinigt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus denselben die Säure vom konstanten Schmelzpunkt 62° schön kristallisiert erhalten. Die Mutterlaugen wurden mit den Fällungen 13—17 vereinigt und hier, nachdem durch nochmalige teilweise Fällung mit essigsaurem Baryt die Substanz vom Schmelzpunkt 62° entfernt war, die Säure vom Schmelzpunkt 54° durch ziemlich häufiges Umkristallisieren konstant erhalten. Die Mutterlauge dieser Kristallisationen wurde mit den Fäl-

lungen 18—21 vereinigt und duch oft wiederholtes Umkristallisieren schliesslich wieder zwei Säuren vom Schmelzpunkt 43,5° resp. 54° erhalten; jedoch nur in geringer Menge, einerseits als Ausscheidung aus der sehr verdünnten, andrerseits aus der sehr conc. Lösung nach der Abscheidung der Hauptmenge der Säuren.

Um nun hier mit absoluter Sicherheit entscheiden zu können, dass keine Säure, als diese beiden, vorhanden sei, wurde die Mutterlauge, welche den grössten Teil der Fällungen noch enthielt, nochmals fraktioniert gefällt. Durch wiederholtes Umkristallisieren der einzelnen Fällungen resp. nochmaliges fraktioniertes Fällen konnten schliesslich nur zwei Säuren vom Schmelzpunkt 43,5° resp. 54° erhalten werden. Es ist also nachgewiesen, dass nur drei Säuren jeweils vom Schmelzpunkt 43,5°; 54° und 62° vorhanden sind.

Diese drei Säuren hatten sich schon durch ihre ganzen Eigenschaften so sehr als Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure erwiesen, dass eine Charakterisierung durch die Darstellung einiger Salze als vollkommen ausreichend erschien.

Von der Palmitinsäure wurde das Baryumsalz dargestellt, bei 105° getrocknet und das Ba nach dem Veraschen als $BaSO_4$ bestimmt. Die Bestimmung wurde in bekannter Weise ausgeführt:

0,7689 Gr. Subst. ergaben 0,2762 Gr. $BaSO_4$
0,8314 „ „ „ 0,2996 „ $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_2)_2$ Ba

Ba 21,16 %.

Gefunden

I.	II.	Mittel
Ba 21,12 %	21,18 %	21,15 %.

Die Säure ist also mit Sicherheit als Palmitinsäure konstatiert.

Von der Myristinsäure wurde ebenfalls das Baryumsalz dargestellt und der Baryt bestimmt.

0,6453 Gr. Subst. ergaben 0,2534 Gr. $BaSO_4$

0,9634 „ „ „ 0,3792 „ $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{14}H_{27}O_2)_2$ Ba

Ba 23,19 %.

Gefunden

I.	II.	Mittel.
23,07 %	23,13 %	23,10 %.

Es ist hiernach sicher die Myristinsäure festgestellt. Bei der Laurinsäure wurden das Baryum-, Blei-, Silber- und Kupfersalz dargestellt und bestimmt:

Baryumsalz:

0,5386 Gr. Subst. ergaben 0,2352 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{12}H_{23}O_2)_2$ Ba

Ba 25,60 %.

Gefunden Ba 25,67.

Bleisalz:

0,4873 Gr. Subst. ergaben 0,2432 % $PbSO_4$.

Berechnet für $(C_{12}H_{23}O_2)_2$ Pb

Pb 34,16 %.

Gefunden Pb 34,06 %.

Silbersalz:

0,8764 Gr. Subst. ergaben 0,4084 % AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{23}O_2$ Ag

Ag 35,21.

Gefunden Ag 35,07.

Kupfersalz:

0,6638 Gr. Substanz ergaben 0,1995.

Berechnet fur $C_{12}H_{23}O_2$ Cu

Cu 24,10 %.

Gefunden Cu 24,02 %.

Es ist also aus den übereinstimmenden Resultaten mit Sicherheit die Laurinsäure nachgewiesen.

2. Untersuchung der Lactone.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 72 ° liess nach ihrem ganzen Verhalten schliessen, dass sie zu den höheren Lactonen zu rechnen sei. Um nun hierüber ein positives Urteil fällen zu können, war vor allen Dingen die prozentische Zusammensetzung zu ermitteln.

Die Verbrennungen ergaben:

0,2614 Gr. Substanz gaben { 0,3228 Gr. H_2O / 0,7886 „ CO_2

0,2618 „ „ „ { 0,3267 „ H_2O. / 0,7894 „ CO_2

Berechnet für $C_{56}H_{110}O_2$

C 82,55

H 13,51.

Gefunden

I.	II.	Mittel.
C 82,21	82,24	82,23
H 13,71	13,86	13,78.

Die Elementaranalyse sprach also mit Sicherheit für einen Körper von der prozentischen Zusammensetzung des Körpers $C_{56}H_{110}O_2$. Er war weder mit Natron verseifbar, noch durch Baryumacetat oder Bleiacetat fällbar. Dass aber dem Körper wirklich die zuerst angegebene Zusammensetzung zukomme und dass er sicher in die Gruppe der Lactone zu rechnen sei, ergab sich aus der Wasserstoffbestimmung der mit Natronkalk erhitzten Substanz, nach der von Hell für die Wachsalkohole angewandten Methode.

Es wurden dabei gefunden:

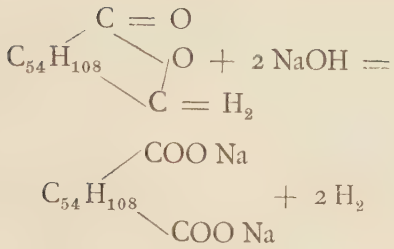
Angewandte Substanz 0,3276.

Es wurden 15,7 cbcm H entwickelt = 0,014062 Gr. H.

Auf Prozente berechnet ergibt dies 0,4261 % entwickelter Wasserstoff.

Nimmt man nun für die Substanz die Formel:

an, so werden nach der Gleichung:



aus einem Molekül der Substanz 2 Moleküle Wasserstoff entwickelt.

Berechnet man auch dieses auf Prozente, so ergeben sich 0,4914 % entwickelbarer Wasserstoff. Bedenkt man nun ferner, dass die Menge des nach der Hell'schen Methode gefundenen Wasserstoffs stets etwas zu gering ausfällt, so dürfte, nach diesen Bestimmungen und nach dem oben beschriebenen Verhalten, der Körper mit Sicherheit für ein Lacton erklärt werden.

Da nun diese Verbindung in dem ursprünglichen Wachs verseifbar war, nach dem Abspalten mit Salzsäure sich aber nicht mehr verseifen liess, so ist wohl die Annahme zweifellos berechtigt, dass in dem ursprünglichen Talg eine Oxysäure als Ester vorkommt, durch dessen Spaltung mit HCl nach der Verseifung das Lacton abgespalten wird.

Es lag nun ferner die Substanz vom Schmelzpunkt 65° vor. Diese muss einen ähnlichen Charakter wie das oben beschriebene Lacton besitzen. Nähere Versuche, wie z. B. die H-Bestimmung liessen sich aber nicht mehr

damit ausführen, weil die Quantität der Substanz viel zu gering war. Es wurden zwei Elementaranalysen derselben gemacht.

Diese ergaben:

0,1064 Gr. Substanz gaben { 0,1336 Gr. H_2O / 0,3142 Gr. CO_2

0,1632 „ „ „ { 0,1984 Gr. H_2O / 0,4853 Gr. CO_2

Berechnet für $C_{36}H_{70}O_2$

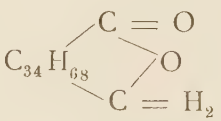
C 80,86

H 13,10

Gefunden

I.	II.	Mittel.
H 13,94	13,50	13,72
C 80,53	81,09	80,81.

Man könnte daher, wenn man das ganze Verhalten der Substanz im Vergleich mit derjenigen von 72 ° Schmelzpunkt in Betracht zieht, mit Wahrscheinlichkeit die Formel:



für dieselbe annehmen.

3. Untersuchung des Isocholesterins.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 142° hatte sich nun im allgemeinen wie die andern verhalten. Es sprach jedoch für die Annahme, dass dieselbe in die Klasse der Cholesterine zu rechnen sei, vor allem schon ihre charakteristische Nadelform beim Kristallisieren aus Eisessig und dann ihr hoher Schmelzpunkt, der, wenn man sie als Lacton analog den oben gefundenen betrachten wollte, ihr dann eine äusserst hohe molekulare Zusammensetzung geben müsste.

Die Verbrennung ergab:

0,1336 Gr. Substanz gaben { 0,1406 Gr. H_2O / 0,4123 Gr. CO_2.

Berechnet für $C_{26}H_{44}O$

C 83,87

H 11,82.

Gefunden: { C 84,16 / H 11,76.

Die Verbrennung spricht also dafür, dass diese oder eine sehr nahestehende prozentische Zusammensetzung für den obigen Körper anzunehmen ist.

4. Untersuchung der Alkohole.

Die Wachsalkohole waren in so geringer Menge vorhanden, dass hier die Anwendung der Hell'schen Methode jedenfalls einen sichern Aufschluss über die

Zusammensetzung geben musste, als eine Verbrennung, besonders, da die Wachsalkohole weder vollständig rein zu erhalten noch weiter zu trennen waren.

Angewandte Substanz 0,1801.

Entwickelter H 36 cbcm = 0,0032244 Gr. = 1,79 %.

Berechnet für:

$C_{16}H_{34}O$	$C_{14}H_{30}O$	$C_{12}H_{26}O$
H 1,65 %	1,86 %	2,15 %.

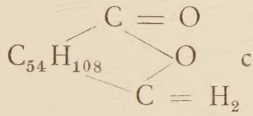
Es dürfte der Schluss daher berechtigt sein anzunehmen, dass die 3 vorerwähnten Alkohole entweder gemischt vorhanden, oder der mittlere Alkohol $C_{14}H_{30}O$ allein vorkommt. Da nach achttägigem Extrahieren der Seife von 1 Kilo Talg nur 0,2 Gramm erhalten wurden, dürfte eine nähere Definition dieser Alkohole nur bei Anwendung sehr grosser Quantitäten möglich sein. Ein Versuch, die in dem Rückstand der mit Natronkalk erhitzten Wachsalkohole entstandenen Säuren zu isolieren, liess sich nicht durchführen, da die vorhandene Menge der Wachsalkohole zu gering und das Isolieren der Säuren aus diesem Gemenge ziemlich schwierig zu bewerkstelligen ist.

Die bei der Untersuchung des Myricatalges gewonnenen Resultate berechtigen zur Feststellung folgender Thatsachen.

Der Myricatalg besteht aus:

1. Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ Schmelzp. 43,5° ca. 10 %, wovon 4,2 % als freie Säure;

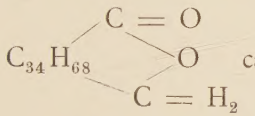
2. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ Schmelzp. 62° ca. 70 %, als Palmitin vorhanden;
3. Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ Schmelzp. 54° ca. 8 %, als Myristin vorhanden;
4. ein Lacton von der Zusammensetzung:



ca. 0,4 %

Schmelzpunkt 72 °;

5. ein Lacton von der Formel:



ca. 0,1 %

Schmelzpunkt 65 °.

Die Lactone sind jedenfalls ursprünglich als Oxysäuren vorhanden.

6. Ein Isocholesterin mit etwa der Formel:

$C_{26}H_{44}O$ ca. 0,04 %

Schmelzp. 142 °.

7. Wachsalkohole $C_{16}H_{34}O$,
$C_{14}H_{30}O$ oder $C_{12}H_{26}O$ ca. 0,02 %;
8. Glycerin 9,4 % als Ester der Palmitin, Myristin- und eines Teiles der Laurinsäure vorhanden.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass der Myricatalg in chemischer Beziehung nicht zu den Wachsarten, sondern zu den Fetten zu rechnen ist.